

⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3537455 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 35 37 455.1  
㉑ Anmeldetag: 22. 10. 85  
㉒ Offenlegungstag: 23. 4. 87

⑤① Int. Cl. 4:  
**C08 F 2/04**

C 08 F 126/02  
C 08 F 126/06  
C 08 F 126/10  
C 08 F 120/42  
C 08 F 120/28  
C 08 F 120/56  
C 09 J 3/14  
D 08 M 15/21  
D 21 F 1/88  
D 21 H 1/38  
C 02 F 11/14

DE 3537455 A1

Behördeneigentum

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Hartmann, Heinrich, Dr., 6703 Limburgerhof, DE;  
Denzinger, Walter, 6720 Speyer, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Homopolymerisaten

Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Homopolymerisaten durch Homopolymerisation von N-Vinylcarbon-säureamiden, Amiden, Nitrilen und wasserlöslichen Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, N-Vinylimidazolen und N-Vinylimidazolinen in flüssigem Kohlendioxid oder in überkritischem Kohlendioxid unter Druck in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren.

DE 3537455 A1

1. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Homopolymerisaten durch Homopolymerisation von N-Vinylcarbonsäureamiden, Amiden, Nitrilen und wasserlöslichen Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, N-Vinyllactamen, N-Vinylimidazolen und N-Vinylimidazolinen in einem inerten Verdünnungsmittel in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren und Abtrennen des Verdünnungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation unter Druck in flüssigem oder in überkritischem Kohlendioxid als inertem Verdünnungsmittel durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in überkritischem Kohlendioxid bei Temperaturen von etwa 31 bis 150°C und Drücken oberhalb 73 bar durchführt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man jeweils N-Vinylcarbonsäureamide, Amide und wasserlösliche Ester von ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren sowie N-Vinyllactame der Homopolymerisation unterwirft.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man jeweils N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylpyrrolidon, Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Dimethylaminoethylacrylat in Form eines Salzes oder in quaternisierter Form der Homopolymerisation unterwirft.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf 100 Gewichtsteile Monomer 100 bis 1500 Gewichtsteile Kohlendioxid eingesetzt werden.

## Beschreibung

Pulverförmige Homopolymerisate können nach verschiedenen Verfahren durch Homopolymerisieren von Monomeren hergestellt werden, z.B. nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation, der umgekehrten Suspensionspolymerisation oder in einem Pulverbett. In allen Fällen benötigt man ein Verdünnungsmittel. Bei der Herstellung von wasserlöslichen, pulverförmigen Homopolymerisaten setzt man beispielsweise als Verdünnungsmittel aliphatische bzw. aromatische Kohlenwasserstoffe ein. Beim Polymerisieren im Festbett benötigt man inerte Flüssigkeiten als Siedehilfsmittel oder man setzt einen großen Überschuß eines leicht flüchtigen Monomeren ein, um die bei der Polymerisation entstehende Wärme abzuführen. Die bei der Polymerisation verwendeten inerten Flüssigkeiten müssen aus den Polymerisaten entfernt bzw. zurückgewonnen werden. Als besonders problematisch ist die Entfernung geringer Mengen an aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. Halogenkohlenwasserstoffen aus wasserlöslichen Polymerisaten anzusehen.

Aus der US-PS 42 50 331 ist bekannt, daß man Carbonsäuren aus verdünnten wäßrigen Lösungen von Alkalimetallsalzen der Carbonsäuren dadurch gewinnen kann, daß man die wäßrigen Lösungen der Alkalimetallsalze der Carbonsäuren bei Temperaturen von 35 bis 200°C und Drücken von 80 bis 500 atm mit einer überkritischen Flüssigkeit behandelt, die mindestens 10 Mol% Kohlendioxid enthält. Unter den Reaktionsbe-

dingungen bildet sich aus dem Salz der Carbonsäure die freie Carbonsäure, die sich in der überkritischen Flüssigkeit löst und daraus durch Druckerniedrigung isoliert wird.

- 5 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, gemäß dem pulverförmige Homopolymerisate durch Homopolymerisation der Monomeren in einem Verdünnungsmittel erhalten werden, das physiologisch unbedenklich ist und aus den Polymerisaten leicht entfernt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Homopolymerisaten durch Homopolymerisation von N-Vinylcarbonsäureamiden, Amiden, Nitrilen und wasserlöslichen Estern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, N-Vinyllactamen, N-Vinylimidazolen und N-Vinylimidazolinen in einem inerten Verdünnungsmittel in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren und Abtrennen des Verdünnungsmittels, wenn man die Homopolymerisation unter Druck in flüssigem oder in überkritischem Kohlendioxid als inertem Verdünnungsmittel durchführt. Die Homopolymerisation wird vorzugsweise in überkritischem Kohlendioxid bei Temperaturen von etwa 31 bis 150°C und Drücken oberhalb von 73 bar durchgeführt.

Zur Herstellung von Homopolymerisaten geeignete N-Vinylcarbonsäureamide sind beispielsweise diejenigen Monomeren, die sich von N-Vinylcarbonsäureamiden von gesättigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren ableiten, z.B. N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid, N-Vinylbutyramid und N-Vinylcapronamid sowie N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam.

Eine andere Gruppe von Monomeren, aus denen technisch wertvolle Homopolymerisate hergestellt werden, bilden Amide, Nitrile und wasserlösliche Ester von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren. Vorzugsweise verwendet man die Amide, Nitrile und wasserlöslichen Ester von ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren. Beispiele für einzelne Monomere sind: Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, Maleinsäureamid, Itaconsäureamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Die wasserlöslichen Ester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren leiten sich entweder von Aminoalkoholen oder von Glykolen bzw. Polyglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe der Glykole und Polyglykole mit einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure verestert ist. Geeignete Ester dieser Art sind beispielsweise Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-alkylamino-C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl(meth)acrylate, wie Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dipropylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminobutylacrylat, Dimethylaminobutylmethacrylat, Dimethylaminopentylacrylat, Dimethylaminopentylmethacrylat und Dimethylaminohexylacrylat.

Die basischen Acrylate werden in Form der Salze mit Mineralsäuren, z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure, oder in quaternisierter Form eingesetzt (geeignete Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid). Geeignete Ester von Glykolen, Polyglykolen oder mehrwertigen Alkoholen, von denen jeweils nur eine Hydroxylgruppe verestert ist, sind beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen eines Molekulargewichts von

1500 bis 10 000 im Molverhältnis 1 : 1, die entsprechenden Methacrylsäureester, sowie Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, in denen das Mol-Verhältnis von ethylenisch ungesättigter Carbonsäure zu Alkohol 1 : 1 beträgt. Die Salze oder Quaternisierungsprodukte der basischen Ester sowie die Hydroxyalkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bilden Homopolymerisate, die sich in Wasser lösen. Auch die Homopolymerisate von N-Vinylpyrrolidon sowie von N-Vinylcaprolactam sind wasserlöslich.

Als Monomere eignen sich außerdem für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole, z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol, N-Vinyl-2-propylimidazol, N-Vinyl-2-isopropylimidazol und N-Vinylimidazoline, wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, N-Vinyl-2-ethylimidazolin, N-Vinyl-2-isopropylimidazolin, N-Vinyl-2-n-propylimidazolin, N-Vinyl-2-phenylimidazolin.

N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden vorzugsweise in mit Mineralsäuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Methylchlorid oder Ethylchlorid vorgenommen wird.

Zur Herstellung der Homopolymerisate geht man vorzugsweise von N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylpyrrolidon, Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat und Dimethylaminoethylmethacrylat aus, wobei man die basischen Monomeren in Form des Salzes mit starken Mineralsäuren oder in quaternisierter Form einsetzt.

Die Homopolymerisation wird unter Druck in flüssigem oder in überkritischem Kohlendioxid als inertem Verdünnungsmittel durchgeführt. Über die Eigenschaften von Kohlendioxid in flüssigem und im überkritischen Zustand berichtet J.A. Hyatt, J. Org. Chem. 49, 5097-5101 (1984). Danach liegt der kritische Punkt von Kohlendioxid bei etwa 31°C und 73 bar. Die Copolymerisation wird in allen Fällen unter Druck vorgenommen und kann in flüssigem Kohlendioxid bei Temperaturen unterhalb von 31°C, z.B. in dem Bereich von -10 bis +30°C, vorzugsweise zwischen +10 und +30°C, durchgeführt werden. Besonders bevorzugt ist jedoch die Homopolymerisation der oben angegebenen Monomeren in überkritischem Kohlendioxid bei Temperaturen von oberhalb etwa 31°C, der kritischen Temperatur des Kohlendioxids. Als obere Grenze für die Herstellung der Copolymerisate wird diejenige Temperatur angesehen, die 10°C unterhalb des beginnenden Erweichungsbereiches der jeweils entstehenden Homopolymerisate liegt. Der obere Wert für diese Temperaturgrenze beträgt 150°C. Die Homopolymerisation wird vorzugsweise in dem Temperaturbereich von 40 bis 130°C durchgeführt. Die Drücke liegen dabei oberhalb von 73 bar, vorzugsweise in dem Bereich von 80 bis 300 bar.

Die Polymerisationsreaktion wird mit Hilfe von in Radikale zerfallende Polymerisationsinitiatoren gestartet. Es können sämtliche Initiatoren eingesetzt werden, die für die Polymerisation der Monomeren bekannt sind. Geeignet sind beispielsweise in Radikale zerfallende Initiatoren, die bei den jeweils gewählten Temperaturen eine Halbwertszeit von weniger als 3 Stunden besitzen. Falls die Polymerisation bei zwei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wird, indem man die

Monomeren zunächst bei einer niedrigeren Temperatur anpolymerisiert und anschließend bei einer deutlich höheren Temperatur auspolymerisiert, verwendet man zweckmäßigerweise mindestens zwei unterschiedliche Initiatoren, die in dem jeweils gewählten Temperaturbereich eine ausreichende Zerfallgeschwindigkeit haben. Beispielsweise kann man in den nachstehend angegebenen Temperaturbereichen folgende Initiatoren verwenden:

Temp.: 40 bis 60°C

Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diacetylperoxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxidicarbonat, tert.-Butylperneodecanoat, 2,2'-Azobis-(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)

Temp.: 60 bis 80°C

tert.-Butylperpivalat, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), tert.-Butylazo-2-cyanobutan

Temp.: 80 bis 100°C

Dibenzoylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, 2,2-Azobis-(isobutyronitril)

Temp.: 100 bis 120°C

Bis-(tert.-butylperoxy)-cyclohexan, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, tert.-Butylperacetat

Temp.: 120 bis 140°C

2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan, Dicumylperoxid, Di-tert.-amylperoxid, Di-tert.-butylperoxid

Temp.: 140 bis 160°C

p-Menthylhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid.

Durch die Mitverwendung von Redox-Coinitiatoren, beispielsweise Benzoin, Dimethylanilin sowie organisch löslicher Komplexe und Salze von Schwermetallen, wie Kupfer, Kobalt, Mangan, Eisen, Nickel und Chrom, können die Halbwertszeiten der genannten Peroxide, besonders der Hydroperoxide, verringert werden, so daß beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid in Gegenwart von 5 ppm Kupfer-II-Acetylacetonat bereits bei 100°C wirksam ist.

Die Polymerisationsinitiatoren werden in den bei Polymerisationen üblichen Mengen eingesetzt, z.B. benötigt man pro 100 Gew.Teile der Monomeren 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.Teile eines Initiators.

Die Polymerisation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchgeführt werden, um das Molekulargewicht der Polymerisate zu regeln. Sofern man besonders niedrigmolekulare Copolymerisate herstellen will, setzt man höhere Mengen an Polymerisationsreglern ein, während man für die Herstellung von hochmolekularen Copolymerisaten nur geringe Mengen an Polymerisationsreglern verwendet bzw. in Abwesenheit dieser Stoffe arbeitet. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise 2-Mercaptoethanol, Mercaptopropanole, Mercaptobutanole, Thio glykolsäure, n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, Thiophenol, Mercaptopropionsäure, Allylalkohol und Acetaldehyd.

Die Polymerisationsregler werden, bezogen auf die Menge des eingesetzten Monomeren, in einer Menge von 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.%, verwendet.

Bezogen auf 100 Gew.Teile eines bei der Homopolymerisation eingesetzten Monomeren verwendet man 100 bis 1500, vorzugsweise 200 bis 900 Gew.Teile Kohlendioxid. Die Polymerisationsreaktion kann diskontinuierlich oder auch kontinuierlich in entsprechend aus-

gelegten Druckapparaten durchgeführt werden. Um die bei der Polymerisation entstehende Wärme abzuführen, ist es wünschenswert, daß die Druckapparaturen über ein Kühlsystem verfügen. Sie müssen selbstverständlich ebenso auch beheizbar sein, um die Reaktionsmischung auf die jeweils für die Polymerisation gewünschte Temperatur zu erhitzen. Die Druckapparaturen sollten über Mischeinrichtungen verfügen, z.B. Rührer (Blatt-, Impeller- oder Mehrstufenimpulsgegenstrom-Rührer) oder Schaufeln.

Die Druckpolymerisation kann beispielsweise so ausgeführt werden, daß man in einer Druckapparatur zunächst eine bestimmte Menge eines Monomeren und den Initiator vorlegt, dann Kohlendioxid in flüssiger Form einbringt und nach dem Verschließen des Autoklaven das Reaktionsgemisch auf die Polymerisationstemperatur erhitzt. Es ist jedoch auch möglich, nur einen Teil des Reaktionsgemisches im Autoklaven vorzulegen und es auf die Polymerisationstemperatur zu erhitzen und dann nach Maßgabe der Polymerisation weiteres Reaktionsgemisch zuzupumpen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, nur einen Teil der Monomermenge in der gesamten erforderlichen Menge an Kohlendioxid im Autoklaven vorzulegen und die restliche Monomermenge zusammen mit dem Initiator nach Fortschritt der Polymerisation in den Autoklaven einzupumpen. Nach Abschluß der Polymerisationsreaktion wird das Reaktionsgemisch gegebenenfalls gekühlt und das Kohlendioxid abgetrennt. Dabei fallen die Homopolymerisate als pulverförmiger Rückstand an. Die Teilchengröße des Pulvers beträgt 0,5 µm bis 5 mm, vorzugsweise 1 µm bis 0,5 mm, wobei diese Teilchen aus Primärteilchen von 0,5 bis 3 µm Durchmesser mehr oder weniger locker aggregiert sind.

In Abhängigkeit von den jeweils bei der Polymerisation gewählten Bedingungen erhält man Homopolymerisate mit einem K-Wert nach Fikentscher von 10 bis 300, vorzugsweise 20 bis 200. Die Homopolymerisate sind -abgesehen von wenigen Ausnahmen- wasserlöslich, es lösen sich mindestens 10 g Homopolymerisat pro Liter Wasser. Von besonderem Interesse sind die Homopolymerisate aus N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylpyrrolidon. Die Homopolymerisate des N-Vinylformamids können durch Behandlung mit Basen oder Säuren in Polymerisate überführt werden, die neben unveränderten einpolymerisierten N-Vinylformamid-Einheiten Vinylamin-Einheiten enthalten. Derartige Polymerisate sind hochwirksame Flockungsmittel bei der Klärschlammmentwässerung sowie Entwässerungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Homopolymerisate können außerdem als Gerüststoffe in Waschmitteln sowie als Schlichtemittel, Klebstoffe, Leimungsmittel für Papier und bei der Tertiärförderung von Erdöl verwendet werden.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in 5%iger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7 (eingestellt mit Natriumhydroxid) bestimmt.

#### Beispiel 1

In einem 300 ml fassenden Autoklaven werden 15 g N-Vinylformamid und 0,3 g Azobisisobuttersäuredinitril

vorgelegt. Nach Zugabe von 135 g flüssigem Kohlendioxid wird der Autoklav verschlossen und auf 80°C erwärmt. Der Autoklav ist mit einem Rührer und einer elektrischen Heizung ausgestattet. Die Reaktionsmischung wird während des Aufheizens und der Polymerisation, die ca. 5 Stunden dauert, gerührt. Bei einer Polymerisationstemperatur von 80°C stellt sich ein maximaler Druck von 160 bar ein. Nach Beendigung der Polymerisation wird der Autoklavinhalt gekühlt und entspannt. Man erhält ein weißes flockiges Pulver, das eine Teilchengröße von 10 bis 300 µm hat. Der K-Wert des Homopolymerisates beträgt 80,4.

#### Beispiel 2

In einem 300 ml fassenden Autoklaven, der mit einem Rührer und einer elektrischen Heizung ausgestattet ist, werden 15 Teile N-Vinylpyrrolidon, 0,3 Teile Azobisisobuttersäuredinitril und 135 g flüssiges Kohlendioxid vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird gerührt und auf eine Temperatur von 80°C erwärmt. Dabei stellt sich ein maximaler Druck von 160 bar ein. Nach einer Polymerisationszeit von 5 Stunden wird der Autoklavinhalt gekühlt und entspannt. Man erhält ein weißes pulverförmiges Polymerisat, das sich leicht in Wasser auflöst. Der K-Wert des Homopolymerisats beträgt 57.

#### Beispiel 3

In einem 300 ml fassenden Autoklaven, der mit einem Rührer und einer elektrischen Heizung ausgestattet ist, werden 15 Teile N-Vinylmethyylimidazolinhydrochlorid, 0,3 Teile 2,2-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril) und 135 g flüssiges Kohlendioxid vorgelegt. Der Autoklav wird dann verschlossen und auf eine Temperatur von 75°C erhitzt. Dabei stellt sich ein maximaler Druck von 155 bar ein. Nach einer Polymerisationsdauer von 5 Stunden wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und entspannt. Man erhält ein weißes Pulver, das sich sehr leicht in Wasser auflöst. Der K-Wert des Polymerisats beträgt 65.

#### Beispiel 4

In einem 300 ml fassenden Autoklaven, der mit Rührer und elektrischer Heizung ausgestattet ist, werden 15 Teile 2-Hydroxyethylacrylat, 0,3 Teile Azobisisobuttersäuredinitril und 135 Teile flüssiges Kohlendioxid vorgelegt. Nach dem Verschließen des Autoklaven wird das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 80°C erwärmt. Dabei stellt sich ein maximaler Druck von 170 bar ein. Nach einer Polymerisationszeit von 4 Stunden erhält man ein weißes flockiges Homopolymerisat von Hydroxyethylacrylat, das einen K-Wert von 120 hat.

#### Beispiel 5

In einem 300 ml fassenden Autoklaven, der mit einem Rührer und einer elektrischen Heizung ausgestattet ist, werden 15 Teile Acrylamid, 0,3 Teile Azobisisobuttersäuredinitril und 135 Teile flüssiges Kohlendioxid vorgelegt. Der Autoklav wird dann verschlossen und auf eine Temperatur von 80°C erhitzt. Dabei stellt sich ein maximaler Druck von 170 bar ein. Nach einer Polymerisationszeit von etwa 5 Stunden erhält man ein pulverförmiges Polyacrylamid eines K-Wertes von 62,7, das sich sehr leicht in Wasser auflöst.